

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
25 avril 2002 (25.04.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/32989 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08K 5/00,
C08L 33/06, A01N 31/16

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03142

(22) Date de dépôt international :
11 octobre 2001 (11.10.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/13363 19 octobre 2000 (19.10.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-
FINA [FR/FR]; 4/8, Cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : EDERLE,
Yannick [FR/FR]; 13 Bis, Avenue du Chateau d'Este,
F-64140 Billere (FR). BARBIN, Jean-Yves [FR/FR]; 10,
rue Vandrezanne, F-75013 Paris (FR).

(74) Mandataire : LUZIAU, Nelly; Atofina, Département
Propriété Industrielle, Cours Michelet- La Défense 10,
F-92091 Paris La Défense (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE,
SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU,
ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY,
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: ANTIMICROBIAL METHACRYLIC POLYMER MATERIAL AND SHAPED ARTICLES OBTAINED FROM SAME

(54) Titre : MATERIAU POLYMERE METHACRYLIQUE ANTIMICROBIEN ET ARTICLES FACONNES OBTENUS A PARTIR DE CE MATERIAU

(57) Abstract: The invention concerns an antimicrobial methacrylic polymer comprising a matrix formed of thermoplastic methacrylic polymer or copolymer material, consisting, by weight, of: 80 to 100 %, preferably 90 to 99.5 % of methyl methacrylate monomer units and 0 to 20 %, preferably 0.5 to 10 % of units derived from monoethylenically unsaturated comonomer(s) copolymerisable with the methyl methacrylate monomer and, dispersed in said matrix, at least two antibacterial agents consisting of (A) at least a halogenated phenoxy compound and (B) at least a thiazolinone, isothiazolinone and/or sulphonylpyridine compound, the amount in agents A + B being, by weight, from 20 ppm to 20000 ppm and the weight ratio in agent A and agent B being 0.02 to 50, preferably 0.1 to 10. The invention is useful for making antimicrobial cast or extruded plates, in particular for use in the field of sanitary ware.

(57) Abrégé : Le matériau polymère méthacrylique antimicrobien comprend une matrice formée de matière polymère ou copolymère méthacrylique thermoplastique, formée, en poids, de 80 à 100 %, de préférence de 90 à 99,5% de motifs monomère méthacrylate de méthyle et de 0 à 20 %, de préférence de 0,5 à 10 % de motifs dérivant de comonomère(s) à insaturation monoéthylénique copolymérisable(s) avec le monomère méthacrylate de méthyle et, dispersés dans cette matrice, au moins deux agents antibactériens constitués par (A) au moins un composé phénoxy halogéné et (B) au moins un composé thiazolinone, isothiazolinone et/ou sulfonylpyridine, la quantité en agents A + B étant, en poids, de 20 ppm à 20000 ppm et le rapport en poids d'agent A et d'agent B étant de 0,02 à 50, de préférence de 0,1 à 10. Application à la fabrication de plaques coulées ou extrudées antimicrobiennes, en particulier de plaques utiles dans le domaine sanitaire.



WO 02/32989 A1



— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US
seulement

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

**MATERIAU POLYMERE METHACRYLIQUE ANTIMICROBIEN ET ARTICLES FACONNES
OBTENUS A PARTIR DE CE MATERIAU**

DESCRIPTION

L'invention est relative à des matériaux polymères méthacryliques antimicrobiens
5 comprenant une matrice formée de matière polymère ou copolymère méthacrylique
thermoplastique contenant majoritairement des motifs dérivant du monomère méthacrylate de
méthyle et au moins deux agents antimicrobiens spécifiques; ces matériaux (co)polymères
présentent une protection efficace notamment contre les bactéries, les moisissures
(champignons) et les algues ; ils permettent de fabriquer des articles façonnés présentant cette
10 protection, en particulier des plaques, et tout particulièrement des plaques utiles pour former
des articles thermoformés sanitaires, tels que baignoires, éviers, receveurs de douche, lavabos,
cabines de douche, vasques etc... Ces articles façonnés doivent, en outre, conserver les
propriétés inhérentes à la matière (co)polymère méthacrylique, c'est-à-dire les propriétés
mécaniques, thermiques, résistance aux solvants, aptitude au thermoformage, bonne tenue au
15 vieillissement et les propriétés optiques.

Les (co)polymères méthacryliques, contenant majoritairement des motifs dérivant du
monomère méthacrylate de méthyle sont des polymères thermoplastiques de plus en plus
utilisés en raison de leurs propriétés optiques exceptionnelles (brillance, transparence très
élevée avec au moins 90 % de transmission lumineuse dans le visible), leur dureté, leur
20 aptitude à être pigmentés, à être thermoformés, leur tenue au vieillissement, à la corrosion et
aux agents atmosphériques et la facilité avec laquelle on peut les transformer (découpage,
polissage, collage, pliage).

Ces (co)polymères méthacryliques peuvent se trouver sous forme de perles ou de
granulés permettant la fabrication d'articles façonnés par moulage, en particulier par extrusion,
25 injection, compression, etc, ou bien sous forme de plaques.

Des plaques en (co)polymère méthacrylique peuvent être obtenues par extrusion ou
par coulé.

Pour obtenir des plaques selon le procédé coulé, on utilise une composition
polymérisable contenant principalement le monomère méthacrylate de méthyle (ou un sirop
30 formé de prépolymère de méthacrylate de méthyle et de monomère méthacrylate de méthyle)
et, éventuellement, des comonomères copolymérisables avec le méthacrylate de méthyle. On
introduit cette composition dans un moule constitué de deux plaques en verre séparées par un
joint en polymère (polychlorure de vinyle, par exemple) qui assure l'étanchéité et dont
l'épaisseur détermine l'épaisseur de la plaque de polymère. Le moule est placé dans une étuve
35 ventilée ou en piscine chauffée afin de permettre la polymérisation des monomères. En fin de
polymérisation, on récupère la plaque en (co)polymère méthacrylique par démoulage.

Les plaques en (co)polymère méthacrylique trouvent une utilisation particulièrement dans le domaine sanitaire. Les articles façonnés sanitaires sont généralement obtenus par thermoformage de plaques en (co)polymère méthacrylique fabriquées par procédé coulé.

Sur les articles façonnés, obtenus à partir des matières polymères (ou copolymères) méthacryliques, lorsqu'ils sont utilisés dans des conditions non hygiéniques, peuvent se développer des bactéries, champignons, algues, etc, qu'il est nécessaire de réduire, voire d'éliminer; ceci est particulièrement le cas avec des articles façonnés utilisés dans le domaine du sanitaire.

Il est donc souhaitable de trouver des matériaux polymères méthacryliques à partir desquels on peut fabriquer des articles façonnés, en particulier des plaques, de préférence obtenues par procédé coulé, présentant une protection efficace notamment contre les bactéries, champignons et les algues, tout en conservant notamment leurs propriétés mécaniques, thermiques, optiques, la résistance aux solvants, l'aptitude au thermoformage et une bonne tenue au vieillissement.

Le matériau polymère méthacrylique antimicrobien selon l'invention, qui présente ces caractéristiques, comprend :

I – une matrice formée de matière polymère ou copolymère méthacrylique thermoplastique, formée, en poids, de 80 à 100 %, de préférence de 90 à 99,5 % de motifs monomère méthacrylate de méthyle et de 0 à 20 %, de préférence de 0,5 à 10 % de motifs dérivant de comonomère(s) à insaturation monoéthylénique copolymérisable(s) avec le monomère méthacrylate de méthyle et,

II – dispersés dans cette matrice, au moins deux agents antibactériens constitués par (A) au moins un composé phénoxy halogéné et (B) au moins un composé thiazolinone, isothiazolinone et/ou sulfonylepyridine, la quantité en agents A + B étant, en poids, de 20 ppm à 20000 ppm et le rapport en poids d'agent A et d'agent B étant de 0,02 à 50, de préférence de 0,1 à 10.

Le matériau polymère méthacrylique antimicrobien comprend, de préférence de 100 ppm à 10000 ppm d'agents antimicrobiens (A + B), le reste étant constitué par la matrice formée par la matière (co)polymère méthacrylique.

Ces agents antimicrobiens doivent apporter au moins l'une des propriétés souhaitées, c'est-à-dire une protection contre les bactéries, les champignons, les algues.

Le composé phénoxy halogéné (A) est, en particulier, du 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxy-diphényl éther.

Le composé (B) peut être une thiazolinone, une isothiazolinone et/ou un composé sulfonylepyridine. Comme composé thiazolinone, on peut utiliser la 1,2-benzothiazolin-3-one; comme isothiazolinone, on peut utiliser la 5-chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one, la 2-méthyl-

4-isothiazolin-3-one ou la 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one. On préfère utiliser cette dernière isothiazoline. Comme composé sulfonylpyridine, on peut utiliser la 2,3,5,6-tetrachloro-4-(méthylsulfonyl)-pyridine (TMSF) ou la 2,3,5-trichloro-4-propylsulfonylpyridine.

La matière (co)polymère méthacrylique constituant la matrice (I) est formée, avantageusement, en poids, de 80 à 100%, de préférence de 90 à 99,5%, de motifs dérivant du monomère méthacrylate de méthyle et de 0 à 20% et, de préférence, de 0,5 à 10 % en poids de motifs dérivant de comonomère(s) à insaturation monoéthylénique copolymérisable(s) avec le monomère méthacrylate de méthyle.

Ces comonomères à insaturation monoéthylénique copolymérisables avec le monomère méthacrylate de méthyle sont notamment choisis parmi les monomères acryliques, méthacryliques et vinylaromatiques.

Comme monomères acryliques, on peut citer l'acide acrylique, les acrylates d'alkyle dans lesquels le groupe alkyle a de 1 à 8 atomes de carbone (comme l'acrylate de n-butyle, d'éthyle, de 2-éthylhexyle, d'isobutyle), les acrylates d'hydroxyalkyle ou d'alkoxyalkyle, dans lesquels le groupe alkyle a de 1 à 4 atomes de carbone, l'acrylamide, l'acrylonitrile.

Comme monomères méthacryliques, on peut citer l'acide méthacrylique, les méthacrylates d'alkyle dans lesquels le groupe alkyle a de 2 à 10 atomes de carbone (comme le méthacrylate d'éthyle, d'isobutyle, de butyle secondaire, de butyle tertiaire), le méthacrylate d'isobornyle, le méthacrylonitrile, les méthacrylates d'hydroxyalkyle ou d'alkoxyalkyle dans lesquels le groupe alkyle a de 1 à 4 atomes de carbone.

Comme monomères vinylaromatiques, on peut citer le styrène, les styrènes substitués (comme l' α -méthyl-styrène, le monochlorostyrène et le tert.-butyl-styrène).

La matière (co)polymère méthacrylique devant former la matrice (I) peut être obtenue par tout procédé connu, par exemple par polymérisation en suspension ou en masse. Elle peut alors se trouver sous forme de granulés ou de perles.

Les perles sont obtenues par le procédé bien connu de polymérisation en suspension aqueuse du ou des monomère(s) en présence d'un amorceur soluble dans le ou les monomères et d'un agent de suspension. Les granulés peuvent être obtenus à partir de ces perles qui sont fondues en extrudeuse pour former des joncs ; ceux-ci sont ensuite découpés en granulés. Les granulés peuvent aussi être préparés par polymérisation en masse, procédé bien connu, consistant à polymériser le ou les monomère(s) ou bien un sirop de prépolymère dissous dans le ou les monomère(s), en présence d'un amorceur et d'un agent de transfert de chaîne pour contrôler la masse moléculaire du polymère. Le polymère obtenu est forcé en fin de ligne dans une filière pour obtenir des joncs qui sont découpés ensuite en granulés.

Le matériau (co)polymère méthacrylique antimicrobien selon l'invention peut être obtenu par mélange de la matière (co)polymère méthacrylique, par exemple sous forme de

perles ou de granulés, et des agents antimicrobiens, ces derniers pouvant être sous forme de mélange-maître et, éventuellement d'autres additifs tels que des colorants, des pigments et/ou des stabilisants UV. Ce mélange peut être réalisé dans tout dispositif approprié, par exemple en extrudeuse. Le mélange se trouve alors sous forme de granulés qui peuvent être utilisés pour fabriquer des articles façonnés par exemple par extrusion, injection, compression ou tout autre procédé de façonnage connu. Ces articles façonnés peuvent se présenter sous forme de plaques ou de produits de formes variées.

Le matériau (co)polymère antimicrobien selon l'invention peut aussi être obtenu à partir d'une composition polymérisable comprenant (a) un élément polymérisable comprenant majoritairement un composant méthacrylate de méthyle et, (b) dissous dans cet élément polymérisable ou dans le composant méthacrylate de méthyle, au moins deux agents antimicrobiens, ces agents étant constitués par (A) au moins un composé phénoxy halogéné et (B) au moins un composé thiazolinone, isothiazolinone et/ou sulfonylpyridine

L'élément polymérisable comprend avantageusement, en poids, de 80 à 100%, de préférence de 90 à 99,5%, de composant méthacrylate de méthyle et de 0 à 20% et, de préférence, de 0,5 à 10 % en poids de comonomère(s) à insaturation monoéthylénique copolymérisable(s) avec le monomère méthacrylate de méthyle, tels que ceux mentionnés précédemment.

L'élément polymérisable de ladite composition polymérisable peut aussi comprendre d'autres additifs copolymérisables ou non avec le monomère méthacrylate de méthyle. La teneur en additifs peut être déterminée par rapport au composant méthacrylate de méthyle ou par rapport à la composition polymérisable.

Le composant méthacrylate de méthyle est généralement formé, en poids, de 85 à 100 % de monomère méthacrylate de méthyle et de 0 à 15 % d'un prépolymère de méthacrylate de méthyle ayant un taux de conversion de 0,06 à 0,15.

Lorsque le composant méthacrylate de méthyle est formé d'un mélange (appelé aussi sirop) de monomère méthacrylate de méthyle et de prépolymère de méthacrylate de méthyle, il est avantageux que ce mélange (ou sirop) présente une viscosité de 100 à 500 mPa.s, de préférence de 200 à 400 mPa.s de manière à faciliter la mise en œuvre du procédé en coulé (processabilité). Le sirop est préparé d'une manière connue, par polymérisation partielle de méthacrylate de méthyle jusqu'à un taux de conversion de 0,06 à 0,15.

Comme additifs copolymérisables avec le monomère méthacrylate de méthyle, autres que les comonomères à insaturation monoéthylénique mentionnés précédemment, on peut utiliser notamment au moins un agent polyfonctionnel de réticulation.

Comme agent(s) polyfonctionnel(s) de réticulation copolymérisable(s) avec le monomère méthacrylate de méthyle, on peut citer les monomères polyfonctionnels

polyacrylates et polyméthacrylates de polyols, tels que les diacrylates ou les diméthacrylates d'alkylène glycol (comme diacrylates ou diméthacrylates d'éthylène glycol, de 1,3-butylèneglycol, de 1,4-butylèneglycol), les monomères polyfonctionnels vinylbenzènes (comme le divinylbenzène ou le trivinylbenzène), l'acrylate ou le méthacrylate de vinyle, les esters d'allyle, comme le méthacrylate ou l'acrylate d'allyle. Ainsi, on peut utiliser ce ou ces agents en quantité en poids par rapport au composant méthacrylate de méthyle, de 0 à 0,2 %, de préférence 0,01 à 0,1 %.

Pour la polymérisation de l'élément polymérisable, on ajoute, avantageusement, audit élément, au moins un amorceur de polymérisation radicalaire usuel, tel qu'un composé azoïque ou peroxydique, comme les composés azobis-isobutyronitrile, peroxyde de dibenzoyle, peroxyde de tertio-butyle, peroxyde d'isobutyle, etc. On peut utiliser ces composés en quantité en poids de 0 à 0,2 %, de préférence de 0,002 à 0,2 %, tout particulièrement de 0,01 à 0,2 % par rapport au composant méthacrylate de méthyle.

Comme autres additifs non polymérisables avec le monomère méthacrylate de méthyle, l'élément polymérisable peut contenir, notamment, au moins un agent de transfert de chaîne, au moins un agent démoulant, au moins un agent antioxydant et au moins un pigment et/ou colorant.

Les agents de transfert de chaîne (ou agent limiteur de chaîne) permettent de contrôler la masse moléculaire du polymère obtenu à partir de la composition. Ce sont des alkyl- ou arylmercaptans, comme l'octylmercaptan, le laurylmercaptan, le t-dodécylmercaptan, les polymercaptans, les composés polyhalogénés, les monoterpènes, comme les terpinènes, les diterpènes monoinsaturés, l'acide thioglycolique et le thioglycolate d'isooctyle. Ce ou ces composés sont ajouté(s) avantageusement à raison de 0 à 0,2 %, de préférence de 0,01 à 0,1 % en poids par rapport au composant méthacrylate de méthyle.

La composition polymérisable peut aussi contenir des pigments ou des colorants, comme du dioxyde de titane, du carbonate de calcium, du sulfate de calcium, sulfate de baryum, noir de carbone. Généralement, ils sont ajoutés à la composition polymérisable sous forme de pâte comprenant un plastifiant, par exemple du phtalate d'alkyle, dans lequel ils sont dispersés de façon homogène. Cette ou ces pâtes sont ajoutée(s) avantageusement à raison de 0 à 5 %, de préférence de 0,1 à 5 % et tout particulièrement de 0,5 à 2% en poids par rapport à la composition polymérisable.

On peut ajouter d'autres composés usuels comme un agent démoulant, des antioxydants, des agents absorbant l'UV, etc, en quantité de 0 à 0,2%, de préférence de 0,01 à 0,1% en poids par rapport au composant méthacrylate de méthyle. D'autres additifs peuvent être utilisés en fonction de l'application envisagée.

Selon ce mode de réalisation, la composition polymérisable devant servir à la fabrication du matériau (co)polymère antimicrobien selon l'invention comprend au moins deux agents antimicrobiens dissous dans l'élément polymérisable ou dans son composant méthacrylate de méthyle. Ces agents antimicrobiens comprennent au moins un composé phénoxy halogéné (A) et au moins un composé (B) thiazolinone, isothiazolinone et/ou sulfonilpyridine et sont ceux mentionnés précédemment. Ces composés sont utilisés, dans la composition polymérisable, en quantité de 20 ppm à 20000ppm, de préférence de 100ppm à 10000ppm. On peut les ajouter ensemble ou séparément à l'élément polymérisable sous forme de solution(s) dans un système plastifiant commun aux agents antimicrobiens utilisés, par exemple un triarylphosphate, tel que triaryl phosphate isopropylé, trixilylphosphate (TXP), du dioctylphtalate (DOP), dioctyladipate (DOA), pour faciliter leur dissolution dans l'élément polymérisable. Le rapport en poids d'agent A et d'agent B est avantageusement de 0,02 à 50, de préférence de 0,1 à 10.

La composition polymérisable utilisable dans l'invention est préparée en dissolvant les additifs antimicrobiens (ou leur(s) solution(s)) dans l'élément polymérisable comprenant le monomère méthacrylate de méthyle (ou le sirop formé de méthacrylate de méthyle et un prépolymère de méthacrylate de méthyle) et les autres additifs souhaités ou bien on les dissout dans le composant méthacrylate de méthyle, puis on ajoute les autres additifs.

La polymérisation de la composition polymérisable utilisable dans l'invention peut avoir lieu par le procédé connu dit coulé. On obtient alors directement un produit façonné sous forme de plaque. Comme indiqué précédemment, on introduit la composition polymérisable dans un moule formé de deux plaques en verre séparées par un joint (ou jonc) en polychlorure de vinyle par exemple. Le moule est placé dans une étuve ventilée afin de suivre le cycle de polymérisation qui comprend une étape de polymérisation à une température de l'ordre de 70°C pour obtenir un taux de conversion de 95 % environ, puis une étape de post-polymérisation à une température de l'ordre de 120°C. Après refroidissement, on retire du moule la plaque obtenue. Les plaques obtenues ont une épaisseur qui correspond à l'épaisseur du jonc.

Ces plaques peuvent être utilisées comme vitrages, murs antibruit etc... ou être transformées en articles divers par thermoformage, découpage, polissage, collage, pliage.

Ces plaques sont particulièrement utilisables pour fabriquer des articles sanitaires (baignoires, éviers, receveurs de douche etc...). Pour fabriquer de tels articles façonnés, les plaques peuvent subir un thermoformage. Pour cela, on les chauffe à des températures d'au moins 140 °C pour obtenir leur ramollissement. La durée de chauffe nécessaire à un complet ramollissement dépend de l'épaisseur de la plaque et des moyens de chauffage. Puis la plaque ramollie est fixée sur les bords d'un moule dans lequel le vide est effectué pour permettre à la

plaque d'en épouser la forme. Lors du thermoformage, l'épaisseur de la plaque, qui est initialement de 3 à 8 mm par exemple, peut être réduite à une valeur comprise entre moins de 1mm et 4 mm.

Les exemples suivants illustrent l'invention; les composés suivants sont utilisés dans les exemples.

- ♦ MAM : méthacrylate de méthyle
- ♦ ABu : acrylate de butyle (comonomère)
- ♦ AIBN : azobisisobutyronitrile (amorceur)
- ♦ BDMA : diméthacrylate de 1,4-butanediol (agent réticulant)

L'activité antimicrobienne (antibactérie et anti-champignons) indiquée dans les exemples a été mesurée sur des plaques en utilisant les méthodes suivantes pour le contrôle de l'activité antibactérienne ou antimycosique de textiles apprêtés et d'autres matériaux.

- ♦ SN 195920 : contrôle de l'activité antibactérienne : test de diffusion dans de l'agar.
- ♦ SN 195921 : contrôle de l'activité antimycosique: test de diffusion dans de l'agar.

Exemple 1 : on prépare une plaque coulée pour produit sanitaire.

1) Elément polymérisable

On prépare l'élément polymérisable en ajoutant à 100 parties en poids d'un sirop (ce sirop est formé de 10 parties en poids de prépolymère de méthacrylate de méthyle (taux de conversion de 0,1) et de MAM (90 parties en poids) :

- 0,07 partie en poids de AIBN (amorceur)
- 0,04 partie en poids en BDMA (agent réticulant)
- 0,05 partie en poids de gamma-terpinène (agent de transfert de chaîne)
- 0,02 partie en poids d'agent antioxydant (produit Tinuvin P® vendu par Ciba-Ceigy).

2) Préparation de la composition polymérisable

Dans 99 parties en poids de l'élément polymérisable précédent, on dissout 1 partie en poids d'un mélange de 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxy-diphényl éther et de 2-n-octyl-4-isothiazoline-3-one en solution dans du dioctylphtalate (DOP). Ce mélange est vendu sous la dénomination commerciale « Sanitized PL 91-35 » par la société Clariant.

On ajoute 1,4 partie en poids (par rapport à la composition polymérisable) de pâte pigmentaire à base de TiO₂ et d'acide stéarique.

3) Polymérisation

On introduit la composition polymérisable obtenue en (1) dans un moule formé de deux plaques en verre (500 x 300 mm) séparées par un joint de polychlorure de vinyle pour
5 obtenir une plaque d'une épaisseur de 4 mm.

On place le moule dans une étuve ventilée. La composition est polymérisée pendant 5 heures à 70°C. Un taux de conversion de 95 % environ est obtenu; puis on chauffe à 120°C pendant 1 heure. Après refroidissement du moule, on récupère la plaque.

On mesure, comme indiqué précédemment, l'activité antibactérienne et anti-
10 champignons. Les résultats sont indiqués au tableau.

4) Thermoformage

La plaque obtenue est thermoformée sous forme de baignoire, comme indiqué précédemment, sans casse. On mesure aussi, comme indiqué précédemment, l'activité
15 antibactérienne et anti-mycosique. Les résultats sont indiqués au tableau.

Exemple 2

On opère comme à l'exemple 1, mais on ajoute à 99 parties en poids de matériau polymérisable, 1 partie d'un mélange de 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxy-diphényl éther et de
20 2,3,5,6-tétrachloro-4-(méthylsulfonyl)-pyridine (TMSP) en solution dans un plastifiant à base de phosphate. Ce mélange est vendu sous la dénomination commerciale « Sanitized PL 98-36 » par la société Clariant.

On mesure, comme indiqué précédemment, l'activité antibactérienne et anti-mycosique. Les résultats sont indiqués au tableau.

Exemple 3 : témoin

On opère comme à l'exemple 1, mais on utilise une composition polymérisable ne contenant pas d'agent antimicrobien. On mesure, comme indiqué précédemment, l'activité antibactérienne et anti-mycosique. Les résultats sont indiqués au tableau.

5

| Exemple | Quantité (parties en poids) | Plaque thermoformée | | | |
|----------|--------------------------------------|--|---|--|--|
| | | Activité Antibactérie : Développement/ efficacité | Activité Anti -mycosique : Développement/ efficacité | Activité Anti-mycosique : Développement/ efficacité | Activité Anti-mycosique : Développement/ efficacité |
| 1 | 1 | Faible /bonne efficacité | Faible /bonne efficacité | Aucun / excellente efficacité | Aucun / excellente efficacité |
| 2 | 1 | Faible /bonne efficacité | Faible /presque bonne efficacité | Faible /presque bonne efficacité | Faible /bonne efficacité |
| 3 | 0 | Total/efficacité insuffisante | Moyen/efficacité insuffisante | | |

REVENDICATIONS**1)** Matériau polymère méthacrylique antimicrobien comprenant :

I – une matrice formée de matière polymère ou copolymère méthacrylique thermoplastique, formée, en poids, de 80 à 100 %, de préférence de 90 à 99,5 % de motifs monomère méthacrylate de méthyle et de 0 à 20 %, de préférence de 0,5 à 10 % de motifs dérivant de comonomère(s) à insaturation monoéthylénique copolymérisable(s) avec le monomère méthacrylate de méthyle et

II – dispersés dans cette matrice, au moins deux agents antibactériens constitués par (A) au moins un composé phénoxy halogéné et (B) au moins un composé thiazolinone, isothiazolinone et/ou sulfonylpyridine, la quantité en agents A + B étant, en poids, de 20 ppm à 20000 ppm et le rapport en poids d'agent A et d'agent B étant de 0,02 à 50, de préférence de 0,1 à 10.

2) Matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce que le(s) comonomère(s) à insaturation monoéthylénique est (sont) choisi(s) parmi des monomères acryliques, méthacryliques et vinylaromatiques.

3) Matériau selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la matière (co)polymère formant la matrice I est réticulée.

4) Matériau selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composé phénoxy halogéné (A) est le 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphényléther et le composé (B) est choisi dans le groupe formé par la 1,2-benzothiazolin-3-one, la 5-chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one, la 2-méthyl-4-isothiazolin-3-one et la 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one.

5) Matériau selon l'une des revendications 1 et 2 et 4, caractérisé en ce qu'il se trouve sous forme de granulés ou de perles.

6) Matériau selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'il se trouve sous forme de plaques.

7) Procédé de fabrication du matériau selon la revendication 5, caractérisé en ce que on mélange des granulés ou des perles de matière (co)polymère méthacrylique, les agents antimicrobiens A et B sous forme de mélange maître et, éventuellement d'autres additifs.

8) Procédé de fabrication du matériau selon la revendications 6, caractérisé en ce qu' on polymérise une composition polymérisable comprenant (a) un élément polymérisable comprenant en poids, de 80 à 100 %, de préférence 90 à 99,5 % de composant méthacrylate de méthyle et de 0 à 20 %, de préférence de 0,5 à 10 % de comonomère(s) à insaturation monoéthylénique copolymérisable(s) avec le monomère méthacrylate de méthyle, et (b) dissous dans cet élément polymérisable ou dans le composant méthacrylate de méthyle, au moins deux agents antimicrobiens constitués par (A) au moins un composé phénoxy halogéné et (B) au moins un composé thiazolinone, isothiazolinone et/ou sulfonylpyridine, la quantité

d'agents A + B étant de 20 à 20 000 ppm en poids et le rapport en poids A/B étant de 0,02 à 50.

9) Procédé conforme à la revendication 8, caractérisé en ce que l'élément polymérisable comprend, en outre, en poids, par rapport à la quantité de composant méthacrylate de méthyle, de 0 à 0,2 %, de préférence 0,002 à 0,2 % d'amorceur de polymérisation, de 0 à 0,2 %, de préférence de 0,01 à 0,1 % d'agent(s) polyfonctionnel(s) de réticulation, de 0 à 0,2 %, de préférence de 0,01 à 0,1 % d'agent de transfert de chaîne, de 0 à 0,2 %, de préférence de 0,01 à 0,1 % d'agent démoulant, de 0 à 0,2 %, de préférence de 0,01 à 0,1 % d'agent adsorbant l'UV et de 0 à 0,2 %, de préférence 0,01 à 0,1 % d'antioxydant.

10) Procédé conforme à la revendication 8, caractérisé en ce que la composition polymérisable comprend de 0 à 5 %, de préférence de 0,1 à 5 % en poids de pâte contenant un pigment et/ou colorant.

11) Article façonné obtenu par extrusion, injection ou compression du matériau conforme à la revendication 5.

12) Article façonné obtenu par thermoformage d'un matériau conforme à la revendication 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/03142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/00 C08L33/06 A01N31/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | WO 00 14128 A (MICROBAN PRODUCTS ;HANRAHAN WILLIAM D (US); WATTERSON ROBERT S III) 16 March 2000 (2000-03-16) page 6, line 13 - line 17; claims page 8, line 13-20 --- | 1-12 |
| X | WO 99 47595 A (ELLACOTT MICHAEL JOHN ;ICI PLC (GB); BEVERLY GORDON MAXWELL (GB)) 23 September 1999 (1999-09-23) page 3, line 1 - line 17; claims; example 14 page 3, line 20-26 ----- | 1-12 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents .

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 January 2002

Date of mailing of the international search report

07/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Friederich, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/03142

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|--|--|
| WO 0014128 | A | 16-03-2000 | AU 5814699 A EP 1161466 A1 WO 0014128 A1 | 27-03-2000 12-12-2001 16-03-2000 |
| WO 9947595 | A | 23-09-1999 | AU 2736599 A EP 1068262 A1 WO 9947595 A1 | 11-10-1999 17-01-2001 23-09-1999 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem...e internationale No

PCT/FR 01/03142

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08K5/00 C08L33/06 A01N31/16

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08K A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no des revendications visées |
|-------------|---|------------------------------|
| X | WO 00 14128 A (MICROBAN PRODUCTS ;HANRAHAN WILLIAM D (US); WATTERSON ROBERT S III) 16 mars 2000 (2000-03-16) page 6, ligne 13 - ligne 17; revendications page 8, ligne 13-20 --- | 1-12 |
| X | WO 99 47595 A (ELLACOTT MICHAEL JOHN ;ICI PLC (GB); BEVERLY GORDON MAXWELL (GB)) 23 septembre 1999 (1999-09-23) page 3, ligne 1 - ligne 17; revendications; exemple 14 page 3, ligne 20-26 ----- | 1-12 |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cite pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 janvier 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/02/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 opp.nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Friederich, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/03142

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 0014128 | A | 16-03-2000 | AU 5814699 A | 27-03-2000 |
| | | | EP 1161466 A1 | 12-12-2001 |
| | | | WO 0014128 A1 | 16-03-2000 |
| <hr/> | | | | |
| WO 9947595 | A | 23-09-1999 | AU 2736599 A | 11-10-1999 |
| | | | EP 1068262 A1 | 17-01-2001 |
| | | | WO 9947595 A1 | 23-09-1999 |
| <hr/> | | | | |